

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

24.11.2000

REC'D 08 DEC 2000

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年11月 2日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第312415号

出願人
Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

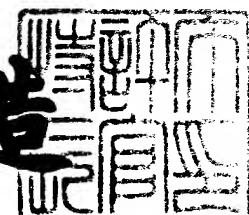
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3094723

【書類名】 特許願

【整理番号】 199DK094

【提出日】 平成11年11月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 12/08

C08G 69/00

C08L 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市浅香山町3-3-23 ダイセル浅香山寮2
05号

【氏名】 田井 利弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聰

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂90～30重量%、(B) 繊維状フィラ－5～60重量%及び(C) ホイスカ－5～60重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分がポリアミド及びスチレン系重合体から選ばれた1種以上である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 繊維状フィラーが炭素繊維である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 更に難燃剤を含有する請求項1、2又は3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 難燃剤が赤磷系難燃剤及び水和金属系難燃剤から選ばれた1種以上である請求項4記載の樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品。

【請求項7】 金属めっきされている請求項6記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、流動性が優れ、高い弾性率等を有する成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、熱可塑性樹脂から得られる成形品の弾性率を高めるためには、炭素繊維、ガラス繊維、タルク、マイカ等のフィラーを添加する方法がとられている。これらフィラーのなかでも炭素繊維は、それ自体の弾性率が非常に高く、添加による弾性率向上効果も大きいため、最も有効な手段として使われている。

【0003】

しかし、炭素纖維は比重が低く、添加量が増大すると他のフィラーと比較して樹脂中における体積分率が著しく増大するので、その結果、樹脂の流動性が低下して成形加工性が低下する。特に、高剛性が要求される材料から得られる成形品（製品）は薄肉品が多く、流動性が低いと加工上問題がある。また、炭素纖維等の纖維状フィラーで強化した場合、収縮率の異方性に起因したソリが生じるという問題もある。

【0004】

本発明は、上記のような問題点のない、流動性が優れているので成形性がよく、高い弾性率の成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、（A）熱可塑性樹脂90～30重量%、（B）纖維状フィラー5～60重量%及び（C）ホイスカー5～60重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる（A）成分の熱可塑性樹脂は、ポリアミド、スチレン系重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステルエーテル、ポリアミドエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネートからなる群から選ばれた1種以上が挙げられる。これらの中でもスチレン系重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートから選ばれた1種以上が好ましく、ポリアミド、スチレン系重合体がより好ましい。

【0007】

ポリアミドとしては、ジアミンとジカルボン酸とから形成されるポリアミド樹脂及びそれらの共重合体、例えば、ナイロン66、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリドデカメチレンドデカナミド（ナイロン1212）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）

及びこれらの混合物や共重合体；ナイロン6／66、6T成分が50モル%以下であるナイロン66／6T（6T：ポリヘキサメチレンテレフタラミド）、6I成分が50モル%以下であるナイロン66／6I（6I：ポリヘキサメチレンイソフタラミド）、ナイロン6T／6I／66、ナイロン6T／6I／610等の共重合体；ポリヘキサメチレンテレタルアミド（ナイロン6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリ（2-メチルペンタメチレン）テレフタラミド（ナイロンM5T）、ポリ（2-メチルペンタメチレン）イソフタラミド（ナイロンM5I）等の芳香族ポリアミド樹脂、ナイロン6T／6I、ナイロン6T／M5T等の共重合体から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0008】

また、ポリアミドとしては、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物及びこれらの成分からなる共重合体、例えば、ナイロン6、ポリ- ω -ウンデカナミド（ナイロン11）、ポリ- ω -ードデカナミド（ナイロン12）等の脂肪族ポリアミド樹脂及びこれらの共重合体；ジアミンとジカルボン酸からなるポリアミドとの共重合体、例えば、ナイロン6T／6、ナイロン6T／11、ナイロン6T／12、ナイロン6T／6I／12、ナイロン6T／6I／610／12から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0009】

スチレン系重合体としては、スチレン及び α 置換スチレン、核置換スチレン等のスチレン誘導体の重合体、前記单量体と、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル化合物及び／又はブタジエン、イソプレン等の共役ジエン化合物の单量体から得られる共重合体が挙げられる。このようなスチレン系重合体としては、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、スチレン-メタクリレート共重合体（MS樹脂）、スチレン-ブタジエン共重合体（SBS樹脂）等が好ましい。

【0010】

また、ポリアミドとスチレン系重合体との相溶性を高めるため、カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体をスチレン系重合体

の一部として配合してもよい。

【0011】

カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体は、ゴム質重合体の存在下に、カルボキシル基含有不飽和化合物及び必要に応じてこれらと共に重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体であり、下記のものが挙げられる。

【0012】

①カルボキシル基含有不飽和化合物を共重合したゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルを必須成分とする単量体又は芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を重合して得られたグラフト重合体

②ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を共重合して得られたグラフト共重合体

③カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されていないゴム強化スチレン系樹脂とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須成分とする単量体の共重合体との混合物

④上記①、②とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須とする共重合体との混合物

⑤上記①～④と芳香族ビニルを必須成分とする共重合体との混合物

上記①～⑤において、芳香族ビニルとしてはスチレンが好ましく、芳香族ビニルと共に重合する単量体としてはアクリロニトリルが好ましい。カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系重合体の含有量は、(A)成分中、好ましくは0.1～8重量%、より好ましくは0.2～7重量%である。

【0013】

(A)成分の組成物中の含有量は90～30重量%、好ましくは90～40重量%、更に好ましくは90～50重量%である。

【0014】

本発明で用いる(B)成分の纖維状フィラーは、炭素纖維、ガラス纖維、その他の無機纖維(炭化ケイ素纖維、アルミナ纖維等)が挙げられるが、これらの中でも製造コストと補強効果を考慮すると炭素纖維が好ましい。炭素纖維は、セル

ロース系、PAN系、ピッチ系等の炭素繊維が挙げられる。

【0015】

(B) 成分の組成物中の含有量は、(C) 成分との組合せにより、組成物の流動性や成形品の機械的強度等を相乗的に高めるため、5~60重量%、好ましくは5~50重量%、更に好ましくは5~40重量%である。

【0016】

本発明で用いる(C)成分のホイスカーは、(B)成分、特に炭素繊維との組合せにより相乗効果を發揮する成分で、金属及び非金属のいずれでもよく、硼酸アルミニウム、炭化珪素、窒化珪素、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、マグネシア、硫酸カルシウム、リン酸ナトリウムカルシウム、硼酸マグネシウム、2硼化チタン、 α -アルミナ、クリソタイル、ワラストナイト等からなるものが挙げられる。

【0017】

ホイスカーは、組成物全体の体積の増加を抑制して、流動性を高めるため、比重が高いものがよく、比重が2以上のものが好ましくは2.5以上のものがより好ましく、2.9以上のものが更に好ましい。

【0018】

(C) 成分の組成物中の含有量は、(B) 成分との組合せにより、組成物の流動性や成形品の機械的強度等を相乗的に高めるため、5~60重量%、好ましくは5~50重量%、更に好ましくは5~30重量%である。

【0019】

本発明は、上記の(A)~(C)成分のほかに、更に難燃剤を配合することができ、この難燃剤としては、赤磷系難燃剤及び水和金属系難燃剤から選ばれた1種以上が好ましい。

【0020】

赤磷系難燃剤は、赤磷又は磷を含む化合物が挙げられ、赤磷は、黄磷を転化した後に粉碎したもの、転化前に黄磷の状態で細かく分けて転化したもの等を使用でき、表面が未処理のものや経時変化により黒磷を含有しているものも使用できる。磷を含む化合物は、10重量%以上の磷を含むものが望ましい。これらの赤

燐又は燐を含む化合物は、安全性等を考慮するとベース樹脂でマスター パッチ化されているものが好ましい。

【0021】

水和金属系難燃剤としては、アルカリ金属水和金属、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水和物等から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも水酸化マグネシウムが好ましい。

【0022】

難燃剤の組成物中の含有量は、(A)～(C)成分の合計100重量部に対して、好ましくは5～50重量部、より好ましくは5～20重量部である。

【0023】

本発明の組成物には、必要に応じて上記以外の難燃剤（ブロム系難燃剤、塩素系難燃剤、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤等）、熱、光、酸素に対する安定剤（フェノール系化合物、リン系化合物等の酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、サリチル酸フェニル化合物等の紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系安定剤やスズ化合物、エポキシ化合物等の熱安定剤）、可塑剤、ジメチルポリシロキサン等の摺動性改良剤、滑剤や離型剤、帯電防止剤、着色剤等を添加してもよい。

【0024】

本発明の成形品は、上記の熱可塑性樹脂組成物を押出成形、射出成形等の種々の成形法により成形して得ることができる。また、本発明の成形品は、必要に応じて、電気めっき、無電解めっき、溶融めっき、衝撃めっき、真空めっき、化学蒸着等の公知の金属めっき法により成形品の表面を金属めっきすることができる。本発明の成形品は、家電やOA機器のハウジングや部品等に有用であり、金属めっきされた成形品は特に難燃性が優れている。

【0025】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例、比較例では、下記の各成分を用いた。

(A) 成分

ポリカーボネート：数平均分子量18,000

ナイロン6：数平均分子量12,000

ABS樹脂：スチレン量45%、アクリロニトリル量15%、ゴム量40%

マレイン酸変性ABS樹脂；スチレン量42%、アクリロニトリル量15%、
ゴム量40%、マレイン酸量3%

(B) 成分

炭素繊維；バスマイトHTA-C6-NR（直径7μm、繊維長6mm）

(C) 成分

硼酸アルミニウムホイスカー；アルボレックスY

難燃剤

赤磷系難燃剤；ノーバエクセル140（磷化学工業社製）

水酸化マグネシウム；キスマ5A（協和化学工業社製）

実施例1～3、比較例1～6

表1に示す各成分〔(A)～(C)成分は重量%、難燃剤は(A)～(C)成分に対する重量部表示〕をブレンドし、2軸押出機にて溶融混練し、ペレット状の樹脂組成物を得た。押出成形温度は250°Cで行い、炭素繊維はサイドフィーダーから投入し、炭素繊維長は押出機のスクリュー操作により調整した。これらの組成物を用い、下記の方法で表1に示す各測定を行った。

【0026】

(曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度、ソリ)

射出成形機（シリンダー温度250°C、金型温度60°C；三菱重機工業（株）製265/100MSII）を用い、ペレット状樹脂組成物から、曲げ試験用に厚み1/4インチの試験片、アイゾット試験用にノッチ付きの1/4インチの試験片、ソリ（寸法安定性）評価用に120mm×120mm×2mmの平板を作成した。曲げ試験についてはASTM D790、アイゾット衝撃試験はASTM D256に準拠し、ソリ量についてはハイトゲージを使用し、23°C、50%RHにて測定した。

【0027】

(流動性)

流動性はメルトイインデックスで評価し、ASTM D1238に準拠した。測定条件は280°Cで行い、おもりとピストンの重量の合計を10kgとして行った。

【0028】

(難燃性)

米国UL規格のUL94に規定されている垂直燃焼性試験(94V-0)に準拠し、13×130×0.8mmの試験片で評価した。

【0029】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A) ポリカーボネート ナイロン6 ABS樹脂 マレイン酸変性ABS樹脂	50 35 8 7	50 28 6 6	50 40 8 7	35 35 8 7	35 35 8 7	28 28 6 6	28 28 6 6		
(B) 炭素繊維	30	30	30	50	50	50	50		
(C) 塩酸アルミニウムホイスカーア 赤焼系難燃剤 水酸化マグネシウム	20 5 5	20 20 60	20 60	60	60	60	60		
曲げ弾性率 (Mpa) アイソット衝撃強度 (J/m) ソリ (mm) 流動性(MI) (g/10min) 燃焼性0.8mm	18000 50 0.6 22 該当せず	25000 98 0.6 40 該当せず	24500 88 0.5 35 V-0	24000 45 2.2 15 該当せず	25000 30 0.3 18 該当せず	25000 80 2.5 20 該当せず	25500 28 0.3 20 該当せず	24500 60 2.3 22 該当せず	24500 25 0.3 25 V-0

【0030】

実施例1と比較例1、2との対比、実施例2と比較例3、4との対比、実施例

3と比較例5、6との対比から明らかなどおり、実施例1～3の組成物は、(B)及び(C)成分の両方を含んでいることにより、いずれか一方しか含んでいない比較例1～6と比べると、各測定項目においてバランスのよい結果を示した。特に、流動性については(B)及び(C)成分を組み合わせることによって大幅に向上しており、成形性の向上による薄肉品への適用がより容易になったという点と、更には薄肉品の機械的強度も高いという点を考え合わせると、工業上の効果は非常に大きい。

【0031】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(B)成分、特に炭素繊維と(C)成分を組み合わせることによる相乗作用により、組成物の流動性が高まるので成形性がよく、曲げ弾性率、耐衝撃強度等の機械的強度が向上し、成形品にソリが生じることもない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流動性が優れ、成形品の機械的強度が優れている熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 热可塑性樹脂90~30重量%、(B) 繊維状フィラー5~60重量%及び(C) ホイスカ-5~60重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社

